

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 9 月 29 日 (29.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/090270 A1

(51) 国際特許分類: C07C 17/35, 19/14, 41/18, 43/17

〒5660044 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/004302

(22) 国際出願日: 2005 年 3 月 11 日 (11.03.2005)

(74) 代理人: 三枝 英二, 外 (SAEGUSA, Eiji et al.); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町 1-7-1 北浜 T N K ビル Osaka (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-085295 2004 年 3 月 23 日 (23.03.2004) JP
特願2004-201299 2004 年 7 月 8 日 (08.07.2004) JP

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番 1 2 号 梅田センタービル Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 杉山 明平 (SUGIYAMA, Akinari) [JP/JP]; 〒5660044 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP). 市原 一義 (ICHIHARA, Kazuyoshi) [JP/JP]; 〒5660044 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP). 篠木 紀之 (SHINOKI, Noriyuki) [JP/JP]; 〒5660044 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP). 萬谷 聡哉 (MANTANI, Toshiya) [JP/JP]; 〒5660044 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP). 近藤 昌宏 (KONDOU, Masahiro) [JP/JP];

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING FLUORINE-CONTAINING HALIDE

(54) 発明の名称: 含フッ素ハロゲン化物の製造方法

(57) Abstract: A method for producing a fluorine-containing halide is characterized in that a fluorine-containing sulfonyl halide or a fluorine-containing disulfonyl chloride is reacted with a metal halide, a metal or the like in a solvent or without a solvent. With this method, a fluorine-containing bromide, a fluorine-containing iodide or a fluorine-containing chloride can be easily produced in a commercially advantageous manner at low cost and high yield.

(57) 要約: 本発明は、含フッ素スルホニルハライド又は含フッ素ジスルホニルクロライドと、金属ハロゲン化物又は金属類とを、溶媒中又は無溶媒で反応させることを特徴とする、含フッ素ハロゲン化物の製造方法を提供する。本発明によれば、含フッ素臭化物、含フッ素ヨウ化物又は含フッ素塩化物を工業的に有利な方法で、安価に、しかも簡便に収率良く製造できる。



WO 2005/090270 A1

明 細 書

含フッ素ハロゲン化物の製造方法

技術分野

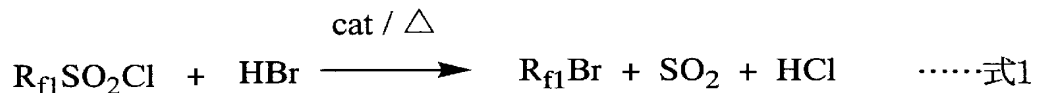
[0001] 本発明は、含フッ素ハロゲン化物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 化学式： $R_{\text{f}}Br$ 、 $R_{\text{f}}I$ 及び $R_{\text{f}}Cl$ (式中、 R_{f} は、飽和又は不飽和の含フッ素基である)で表される含フッ素ハロゲン化物は、化学品・医薬・樹脂等の中間体として有用な化合物である。例えば、含フッ素飽和アルキル臭化物は、代替血液、パーフルオロアルキル化剤等として用いられている。また、含フッ素不飽和臭化物、含フッ素不飽和ヨウ化物等は、置換可能な臭素、ヨウ素官能基を有しているため、機能性材料を製造するためのモノマー成分として有用な化合物である。

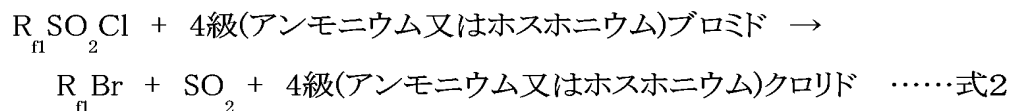
[0003] これら含フッ素ハロゲン化物の製造方法としては、下記反応式1により、化学式： $R_{\text{f}}SO_2Cl$ で表されるスルホニルクロライドから化学式： $R_{\text{f}}Br$ で表される含フッ素臭化物を合成する方法が知られている(例えば、下記特許文献1参照)。

[0004] [化1]



[0005] しかしながら、この方法は、高圧腐食性ガスであるHBrを原料として用い、副生物として、HBrと同様の腐食性ガスであるHClが生成するために、反応器の腐食の問題がある。更に、無水条件下で反応を行う必要があるために試薬の取り扱いが困難である。しかも、反応は90〜150℃程度という高温下に行うことが必要である。

[0006] また、別の方法として、下記反応式2に従って、 $R_{\text{f}}Br$ を製造する方法も知られている(下記特許文献2参照)。

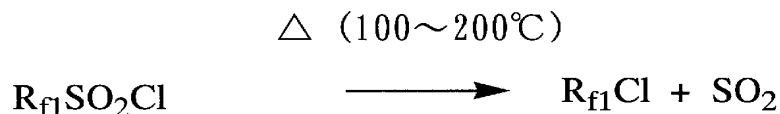


この方法は、原料として高価な4級(アンモニウム又はホスホニウム)ブロミドを用いる必要があり、更に、廃棄物として副生物の4級(アンモニウム又はホスホニウム)クロリド

が大量に発生するという問題がある。

[0007] また、化学式： $R_{f1}SO_2Cl$ で表されるスルホニルクロライドを原料として、化学式： $R_{f1}Cl$ で表される含フッ素塩化物を合成する方法としては、下記反応式に従って $R_{f1}Cl$ を製造する方法が知られている(下記特許文献3参照)。

[0008] [化2]



[0009] しかしながら、この方法も反応を高温下で行う必要があり、工業的に不利である。

[0010] また、化学式： $R_{f1}SO_2Cl$ で表されるスルホニルクロライドを原料として、化学式： $R_{f1}I$ で表される含フッ素ヨウ化物を合成する方法は知られていない。

特許文献1: 米国特許第4912269号

特許文献2: 米国特許第5057633号

特許文献3: Journal of Fluorine Chemistry, 25(1984), 491-504

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明の主な目的は、含フッ素ハロゲン化物を、工業的に有利な方法で、安価に、しかも簡便に収率良く製造できる方法を提供することである。

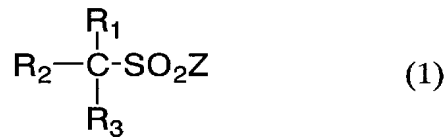
課題を解決するための手段

[0012] 本発明者は、上記した目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、含フッ素スルホニルクロライドを原料として用い、これを金属ハロゲン化物又は特定の金属若しくは該金属を含む化合物と反応させる方法によれば、安価で入手容易な原料を用いて、室温程度の比較的低い反応温度で、目的とする含フッ素臭化物、含フッ素ヨウ化物又は含フッ素塩化物を高収率で製造できることを見出し、ここに本発明を完成するに至った。

[0013] 即ち、本発明は、下記の含フッ素ハロゲン化物の製造方法を提供するものである。

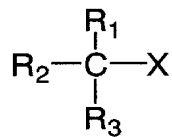
1. 一般式(1):

[0014] [化3]



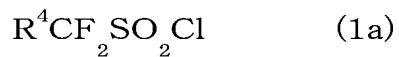
[0015] (式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、同一又は異なって、ハロゲン原子、水素原子又は一価の炭化水素基(フッ素原子、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子のいずれか一種又は二種以上が、一個又は二個以上含まれていても良い)であり、 R^1 、 R^2 及び R^3 の少なくとも一つはハロゲン原子である。Zは、Cl又はFである。但し、 R^1 、 R^2 及び R^3 が、いずれもフッ素原子でない場合には、 R^1 、 R^2 及び R^3 の少なくとも一つは一価の含フッ素炭化水素基である。また、ZがFの場合には、 R_1 及び R_3 は、フッ素原子であり、 R_2 は、基： $CF_2 = CFCF_2 -$ である。)で表される含フッ素スルホンハライドと、一般式： M^1X (式中、 M^1 は、Ma又は $(Mb)_{1/2}$ であって、Maはアルカリ金属、Mbはアルカリ土類金属であり、Xは、Br又はIである。)で表される金属ハロゲン化物とを、溶媒中又は無溶媒で反応させることを特徴とする、一般式：

[0016] [化4]



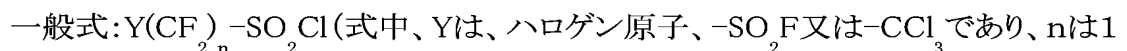
[0017] (式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及びXは上記に同じ)で表される含フッ素ハロゲン化物の製造方法。

2. 一般式(1)で表される含フッ素スルホンハライドが、一般式(1a)



(式中、 R^4 はハロゲン原子、水素原子又は一価の炭化水素基(フッ素原子、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子のいずれか一種又は二種以上が、一個又は二個以上含まれていても良い)である。)で表される化合物である、上記項1に記載の含フッ素ハロゲン化物の製造方法。

3. 一般式(1)で表される含フッ素スルホンハライドが、



ー9の整数である。)、

一般式: $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_e(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_2)_g)\text{O}(\text{CF}_2)_h\text{SO}_2\text{Cl}$ (式中、eは0ー2の整数、gは0ー3の整数、hは1ー6の整数である)、又は

一般式: $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$

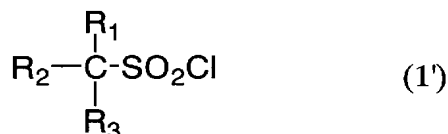
で表される化合物である上記項1に記載の含フッ素ハロゲン化物の製造方法。

4. 化学式: M^1X で表される金属ハロゲン化物が、アルカリ金属臭化物又はアルカリ金属ヨウ化物である上記項1に記載の方法。

5. 極性溶媒中で反応を行う上記項1に記載の方法。

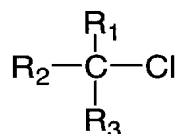
6. 一般式(1'):

[0018] [化5]



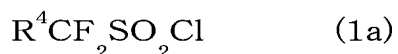
[0019] (式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、同一又は異なって、ハロゲン原子、水素原子又は一価の炭化水素基(フッ素原子、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子のいずれか一種又は二種以上が、一個又は二個以上含まれていても良い)であり、 R^1 、 R^2 及び R^3 の少なくとも一つはハロゲン原子である。但し、 R^1 、 R^2 及び R^3 が、いずれもフッ素原子でない場合には、 R^1 、 R^2 及び R^3 の少なくとも一つは一価の含フッ素炭化水素基である。)で表される含フッ素スルホニルクロライドと、周期律表の3族ー16族の第4周期ー第7周期のいずれかに属する金属及び該金属を含む化合物からなる群から選ばれた少なくとも一種とを、溶媒中又は無溶媒で反応させることを特徴とする、一般式:

[0020] [化6]



[0021] (式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は上記に同じ)で表される含フッ素塩化物の製造方法。

7. 一般式(1')で表される含フッ素スルホニルクロライドが、一般式(1a)



(式中、 R^4 はハロゲン原子、水素原子又は一価の炭化水素基(フッ素原子、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子のいずれか一種又は二種以上が、一個又は二個以上含まれていても良い)である。)で表される化合物である、上記項6に記載の含フッ素塩化物の製造方法。

8. 一般式(1')で表される含フッ素スルホニルクロライドが、

一般式: $Y(CF_2)_n-SO_2Cl$ (式中、Yは、ハロゲン原子、 $-SO_2F$ 又は $-CCl_3$ であり、nは1〜9の整数である。)、又は

一般式: $CF_2=CF(CF_2)_e(OCF_2CF(CF_3))_gO(CF_2)_h-SO_2Cl$ (式中、eは0〜2の整数、gは0〜3の整数、hは1〜6の整数である)

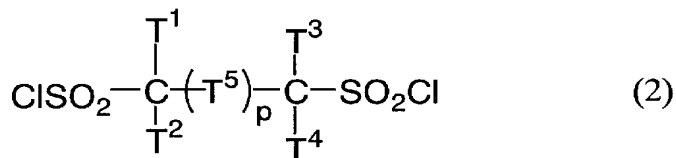
で表される化合物である上記項6に記載の含フッ素塩化物の製造方法。

9. 周期律表の3族〜16族の第4周期〜第7周期のいずれかに属する金属がCu、Pt、Pd、Ni、Zn又はFeであり、周期律表の3族〜16族の第4周期〜第7周期のいずれかに属する金属を含む化合物が、金属成分としてCu、Fe、Ni、Co、Pd、Ti又はPbを含む化合物である上記項6に記載の方法。

10. 極性溶媒中で反応を行う上記項6に記載の方法。

11. 一般式(2):

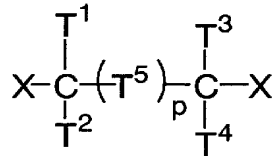
[0022] [化7]



[0023] (式中、 T^1 、 T^2 、 T^3 及び T^4 は、同一又は異なつて、ハロゲン原子、水素原子又は一価の炭化水素基(フッ素原子、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子のいずれか一種又は二種以上が、一個又は二個以上含まれていても良い)であり、 T^1 、 T^2 、 T^3 及び T^4 の少なくとも一つはハロゲン原子である。 T^5 は、二価の炭化水素基(フッ素原子、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子のいずれか一種又は二種以上が、一個又は二個以上含まれていても良い)である。pは0又は1である。但し、 T^1 及び T^2 が、いずれもフッ素原子でない場合には、 T^1 及び T^2 の少なくとも一つは一価の含フッ素炭化水素基であり、 T^3 及び T^4 が、いずれもフッ素原子でない場合には、 T^3 及び T^4 の少なくとも一つ

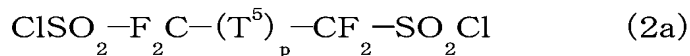
は一価の含フッ素炭化水素基である。)で表される含フッ素ジスルホニルクロライドと、一般式: M^1X (式中、 M^1 は、 Ma 又は $(Mb)_{1/2}$ であって、 Ma はアルカリ金属、 Mb はアルカリ土類金属であり、 X は、 Br 又は I である。)で表される金属ハロゲン化物とを、溶媒中又は無溶媒で反応させることを特徴とする、一般式:

[0024] [化8]



[0025] (式中、 T_1 、 T_2 、 T_3 、 T_4 、 T_5 、 X 及び p は上記に同じ。)で表される含フッ素ハロゲン化物の製造方法。

12. 一般式(2)で表される含フッ素ジスルホニルクロライドが、一般式(2a):



(式中、 T^5 は二価の炭化水素基(フッ素原子、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子のいずれか一種又は二種以上が、一個又は二個以上含まれていても良い)であり、 p は0又は1である。)で表される化合物である上記項11に記載の含フッ素ハロゲン化物の製造方法。

13. 一般式(2)で表される含フッ素ジスルホニルクロライドが、

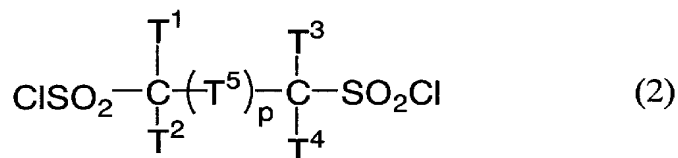
一般式: $ClSO_2(CF_2)_pSO_2Cl$ (式中、 p は2〜9の整数である。)で表される含フッ素ジスルホニルクロライドである、上記項11に記載の含フッ素ハロゲン化物の製造方法。

14. 化学式: M^1X で表される金属ハロゲン化物が、アルカリ金属臭化物又はアルカリ金属ヨウ化物である上記項11に記載の方法。

15. 極性溶媒中で反応を行う上記項11に記載の方法。

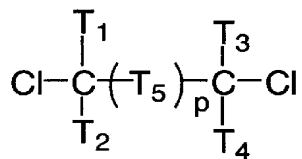
16. 一般式(2):

[0026] [化9]



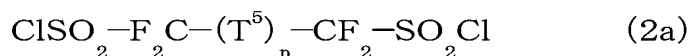
[0027] (式中、 T^1 、 T^2 、 T^3 及び T^4 は、同一又は異なつて、ハロゲン原子、水素原子又は一価の炭化水素基(フッ素原子、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子のいずれか一種又は二種以上が、一個又は二個以上含まれていても良い)であり、 T^1 、 T^2 、 T^3 及び T^4 の少なくとも一つはハロゲン原子である。 T^5 は、二価の炭化水素基(フッ素原子、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子のいずれか一種又は二種以上が、一個又は二個以上含まれていても良い)である。 p は0又は1である。但し、 T^1 及び T^2 が、いずれもフッ素原子でない場合には、 T^1 及び T^2 の少なくとも一つは一価の含フッ素炭化水素基であり、 T^3 及び T^4 が、いずれもフッ素原子でない場合には、 T^3 及び T^4 の少なくとも一つは一価の含フッ素炭化水素基である。)で表される含フッ素ジスルホニルクロライドと、周期律表の3族～16族の第4周期～第7周期のいずれかに属する金属及び該金属を含む化合物からなる群から選ばれた少なくとも一種とを、溶媒中又は無溶媒で反応させることを特徴とする、一般式:

[0028] [化10]



[0029] (式中、 T_1 、 T_2 、 T_3 、 T_4 、 T_5 及び p は上記に同じ)で表される含フッ素塩化物の製造方法。

17. 一般式(2)で表される含フッ素ジスルホニルクロライドが、一般式(2a):



(式中、 T^5 は二価の炭化水素基(フッ素原子、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子のいずれか一種又は二種以上が、一個又は二個以上含まれていても良い)であり、 p は0又は1である。)で表される化合物である上記項16に記載の含フッ素塩化物の製造

方法。

18. 一般式(2)で表される含フッ素ジスルホニルクロライドが、

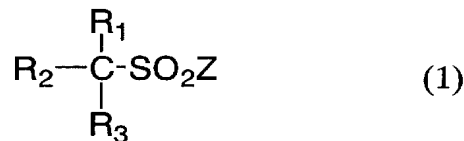
一般式: $\text{ClSO}_2(\text{CF}_2)_p\text{SO}_2\text{Cl}$ (式中、 p は2～9の整数である。)で表される含フッ素ジスルホニルクロライドである、上記項16に記載の含フッ素塩化物の製造方法。

19. 周期律表の3族～16族の第4周期～第7周期のいずれかに属する金属がCu、Pt、Pd、Ni、Zn又はFeであり、周期律表の3族～16族の第4周期～第7周期のいずれかに属する金属を含む化合物が、金属成分としてCu、Fe、Ni、Co、Pd、Ti又はPbを含む化合物である上記項16に記載の方法。

20. 極性溶媒中で反応を行う上記項16に記載の方法。

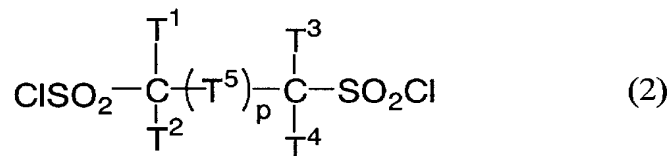
[0030] 本発明方法では、出発原料としては、一般式(1)：

[0031] [化11]



[0032] で表される含フッ素スルホニルハライド、又は一般式(2)：

[0033] [化12]



[0034] で表される含フッ素ジスルホニルクロライドを用いる。

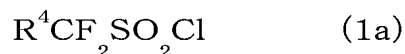
[0035] 上記一般式(1)で表される含フッ素スルホニルハライドにおいて、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、同一又は異なって、ハロゲン原子、水素原子又は一価の炭化水素基であって、 R^1 、 R^2 及び R^3 の少なくとも一つはハロゲン原子であり、 Z は、Cl又はFである。但し、 Z がFの場合には、 R_1 及び R_3 は、フッ素原子であり、 R_2 は、基： $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2$ である。

[0036] これらの内で、ハロゲン原子としては、F、Cl、Br、I等を例示できる。また、一価の炭化水素基は、直鎖状、分枝状、環状等の飽和又は不飽和の脂肪族炭化水素基、及び芳香族炭化水素基のいずれでもよい。該炭化水素基は、フッ素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等のヘテロ原子の一種又は二種以上を、一個又は二個以上含

んでいても良い。更に、芳香環、シクロ環、複素環等を一個又は二個以上含んでいても良い。

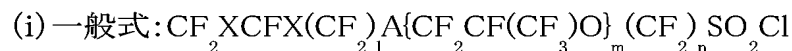
[0037] 尚、 R_1 、 R_2 及び R_3 が、いずれもフッ素原子でない場合には、 R_1 、 R_2 及び R_3 の少なくとも一つは一価の含フッ素炭化水素基である。この場合、一価の含フッ素炭化水素基は、完全にフッ素化されたパーフルオロ基であってもよく、或いは、一部の炭素原子のみがフッ素化されていても良い。

[0038] 上記一般式(1)で表される含フッ素スルホニルハライドの中で、ZがClである化合物の具体例として、一般式(1a):

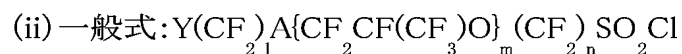


(式中、 R^4 はハロゲン原子、水素原子又は一価の炭化水素基(フッ素原子、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子のいずれか一種又は二種以上が、一個又は二個以上含まれていても良い)である。)で表される化合物を挙げることができる。この化合物を原料とする場合には、比較的低い反応温度で収率良く目的物を得ることができる。

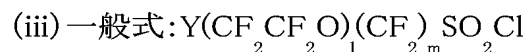
[0039] この様な一般式(1a)で表される含フッ素スルホニルハライドの具体例としては、下記一般式で表される化合物を挙げることができる。



(式中、XはF、Cl又はBrであり、AはO、S又はNHである。 l は0〜4の整数、 m は0〜3の整数、 n は1〜8の整数である)、



(式中、Yは、H、ハロゲン原子、 CCl_3 、 $-CO_2M^{1/2}$ (但し、 $M^{1/2}$ はMa又は(Mb) $_{1/2}$ であって、Maはアルカリ金属、Mbはアルカリ土類金属である。)又は芳香環(芳香環には、更に、置換基が一個又は二個以上存在してもよい。)であり、AはO、S又はNHである。 l は1〜8の整数、 m は0〜3の整数、 n は1〜8の整数である。)、

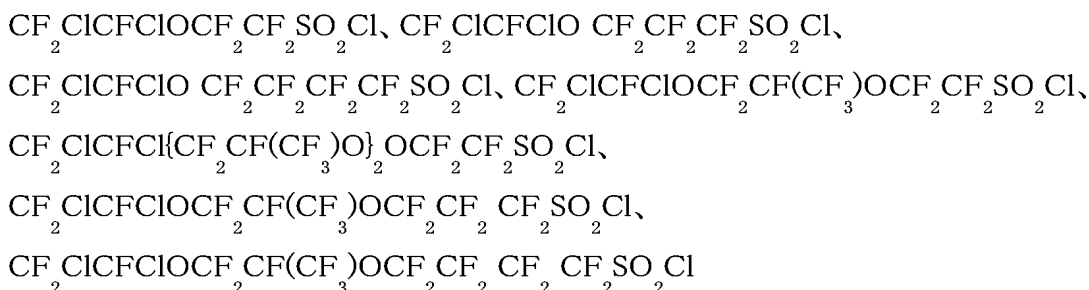


(式中、Yは、H、ハロゲン原子、 $-CO_2M^{1/2}$ (但し、 $M^{1/2}$ はMa又は(Mb) $_{1/2}$ であって、Maはアルカリ金属、Mbはアルカリ土類金属である。)又は芳香環(芳香環には、更に、置換基が一個又は二個以上存在してもよい。)である。 l は0〜50の整数、 m は1〜20の整数である。)

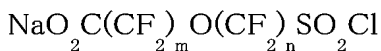
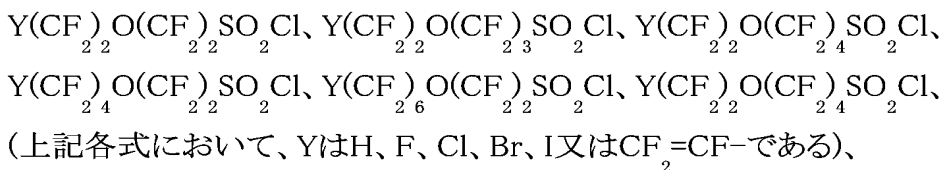
上記一般式で表される化合物において、芳香環としては、フェニル、ナフチル、アントラキル等を例示できる。芳香環の置換基としては、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{CO}_2\text{Na}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{CO}_2\text{N}(\text{Et})_2$ 等を例示できる。

[0040] 上記した一般式の化合物の具体例としては、下記の化合物を挙げることができる。

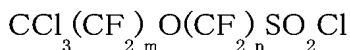
・一般式： $\text{CF}_2\text{XCFX}(\text{CF}_2)_1\text{A}\{\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_m\text{O}\}_n(\text{CF}_2)_n\text{SO}_2\text{Cl}$ の化合物：



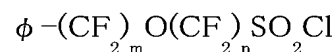
・一般式： $\text{Y}(\text{CF}_2)_1\text{A}\{\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_m\text{O}\}_n(\text{CF}_2)_n\text{SO}_2\text{Cl}$ の化合物：



(式中、nは1～8の整数、mは1～8の整数である)

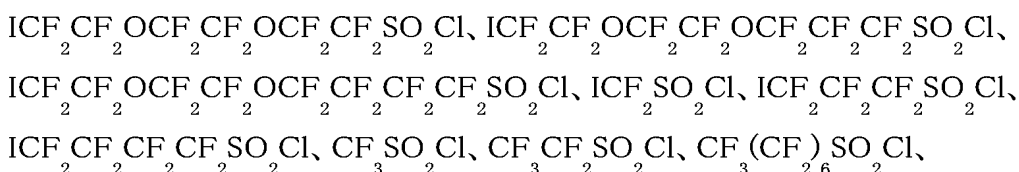


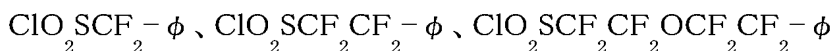
(式中、nは1～8の整数、mは1～8の整数である)



(式中、 ϕ は、Ph(フェニル)、 $\text{Ph}-\text{NO}_2$ 、 $\text{Ph}-\text{CN}$ 、 $\text{Ph}-\text{NH}_2$ 、 $\text{Ph}-\text{CH}_3$ 、 $\text{Ph}-(\text{CH}_2)_3$ 、 $\text{Ph}-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{Ph}-\text{Br}$ 、 $\text{Ph}-\text{I}$ 、 $\text{Ph}-\text{Cl}$ 、 $\text{Ph}-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $\text{Ph}-(\text{CO}_2\text{H})_2$ 、 $\text{Ph}-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{Ph}-\text{CO}_2\text{Na}$ 、 $\text{Ph}-(\text{CO}_2\text{Na})_2$ 、 $\text{Ph}-\text{CONH}_2$ 、 $\text{Ph}-\text{CO}_2\text{N}(\text{Et})_2$ 、ナフチル、アントラキル等の芳香族基である。nは1～8の整数、mは1～8の整数、ZはF又はClである)

・一般式： $\text{Y}(\text{CF}_2)_2\text{CF}(\text{O})_1(\text{CF}_2)_m\text{SO}_2\text{Cl}$ の化合物：





(式中、 ϕ は、Ph(フェニル)、Ph-NO₂、Ph-CN、Ph-NH₂、Ph-CH₃、Ph-(CH₂)₂、Ph-CH₂OH、Ph-Br、Ph-Br₂、Ph-I、Ph-I₂、Ph-Cl、Ph-Cl₂、Ph-CO₂H、Ph-(CO₂H)₂、Ph-SO₃H、Ph-CO₂Na、Ph-(CO₂Na)₂、Ph-CONH₂、Ph-CO₂N(Et)₂、ナフチル、アントラキル等の芳香族基である)。

- [0041] 上記一般式(1)で表される含フッ素スルホニルハライドにおいて、ZがClである化合物では、一般式： $\text{Y}(\text{CF}_2)_n\text{SO}_2\text{Cl}$ (式中、Yは、ハロゲン原子、 $-\text{SO}_2\text{F}$ 又は $-\text{CCl}_3$ であり、nは1〜9の整数である。)又は一般式： $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_e(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_2)_g)\text{O}(\text{CF}_2)_h\text{SO}_2\text{Cl}$ (式中、eは0〜2の整数、gは0〜3の整数、hは1〜6の整数である。)で表される化合物が、生成物の分離・精製の容易さの点から特に好ましい。一般式： $\text{Y}(\text{CF}_2)_n\text{SO}_2\text{Cl}$ で表される化合物については、特に、Yがフッ素原子であって、nが1〜8の整数であることがより好ましい。

- [0042] 上記各一般式で表される化合物の具体例を挙げると以下の通りである。

・一般式： $\text{Y}(\text{CF}_2)_n\text{SO}_2\text{Cl}$ で表される化合物：

$\text{Y}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_2\text{Cl}$ 、 $\text{Y}(\text{CF}_2)_3\text{SO}_2\text{Cl}$ 、 $\text{Y}(\text{CF}_2)_4\text{SO}_2\text{Cl}$ 、 $\text{Y}(\text{CF}_2)_5\text{SO}_2\text{Cl}$ 、 $\text{Y}(\text{CF}_2)_6\text{SO}_2\text{Cl}$ 等、
(式中、Yは、ハロゲン原子、 CCl_3 又は SO_2F である)

・一般式： $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_e(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_2)_g)\text{O}(\text{CF}_2)_h\text{SO}_2\text{Cl}$ で表される化合物：

$\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ 、
 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_2)_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ 、
 $\text{CF}_2=\text{CF}\{\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_2)_3\text{O}\}\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ 、
 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_2)_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ 、
 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_2)_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$

また、上記一般式(1)で表される含フッ素スルホニルハライドにおいて、ZがFである化合物は、具体的には、化学式： $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ で表すことができる。

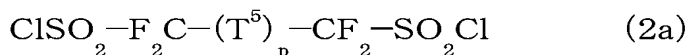
- [0043] 一般式(2)で表される含フッ素ジスルホニルクロライドでは、T¹、T²、T³及びT⁴は、同一又は異なって、ハロゲン原子、水素原子又は一価の炭化水素基であり、T¹、T²、T³及びT⁴の少なくとも一つはハロゲン原子であり、T⁵は、二価の炭化水素である。pは0又は1である。

[0044] これらの内で、ハロゲン原子としては、F、Cl、Br、I等を例示できる。また、一価の炭化水素基と二価の炭化水素基は、いずれも、直鎖状、分枝状、環状等の飽和又は不飽和の脂肪族炭化水素基、及び芳香族炭化水素基のいずれでもよい。該炭化水素基は、フッ素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等のヘテロ原子の一種又は二種以上を、一個又は二個以上含んでいても良い。更に、芳香環、シクロ環、複素環等を一個又は二個以上含んでいても良い。

[0045] 尚、 T^1 及び T^2 が、いずれもフッ素原子でない場合には、 T^1 及び T^2 の少なくとも一つは一価の含フッ素炭化水素基であり、 T^3 及び T^4 が、いずれもフッ素原子でない場合には、 T^3 及び T^4 の少なくとも一つは一価の含フッ素炭化水素基である。

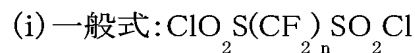
[0046] 一価の炭化水素基と二価の炭化水素基が含フッ素炭化水素基である場合には、完全にフッ素化されたパーフルオロ基であってもよく、或いは、一部の炭素原子のみがフッ素化されていても良い。

[0047] この様な一般式(2)で表される含フッ素ジスルホニルクロライドの内で、好ましい化合物の具体例として、一般式(2a):



(式中、 T^5 は二価の炭化水素基(フッ素原子、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子のいずれか一種又は二種以上が、一個又は二個以上含まれていても良い)であり、 p は0又は1である。)で表される化合物を挙げることができる。この化合物を原料とする場合には、比較的低い反応温度で収率良く目的物を得ることができる。

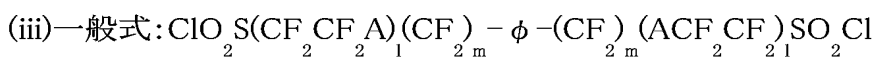
[0048] この様な一般式(2a)で表される含フッ素スルホニルハライドにおいて、下記一般式で表される化合物が、生成物の分離・精製の容易さ等の点から好ましい。



(式中、 n は2〜20の整数である。)



(式中、AはO、S又はNHである。 l は1〜50の整数であり、 m は1〜20の整数である。)



(式中、 ϕ は芳香環であり、 $\text{ZO}_2\text{S}(\text{CF}_2)_2(\text{CF}_2)_l\text{A}(\text{CF}_2)_m\text{--}$ 基が結合していない部位には、置換基が一個又は二個以上存在してもよい。 l は0〜10の整数、 m は1〜8の整数であ

る。)

上記一般式で表される化合物において、芳香環としては、フェニル、ナフチル、アントラキル等を例示でき、芳香環の置換基としては、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{CO}_2\text{Na}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{CO}_2\text{N}(\text{Et})_2$ 等を例示できる。

[0049] 上記した一般式の化合物の具体例としては、下記の化合物を挙げることができる。

・一般式： $\text{ClO}_2\text{S}(\text{CF}_2)_n\text{SO}_2\text{Cl}$ の化合物：

$\text{ClO}_2\text{SCF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ 、 $\text{ClO}_2\text{SCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ 、 $\text{ClO}_2\text{SCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ 、
 $\text{ClO}_2\text{SCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$

・一般式： $\text{ClO}_2\text{S}(\text{CF}_2)_m(\text{CF}_2)_1\text{A}(\text{CF}_2)_m\text{SO}_2\text{Cl}$ の化合物：

$\text{ClO}_2\text{SCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ 、 $\text{ClO}_2\text{SCF}_2\text{CF}_2\text{SCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ 、
 $\text{ClO}_2\text{SCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$

・一般式： $\text{ClO}_2\text{S}(\text{CF}_2)_m(\text{CF}_2)_1\text{A}(\text{CF}_2)_m(\text{ACF}_2)_1\text{SO}_2\text{Cl}$ の化合物：

$\text{ClO}_2\text{SCF}_2-\phi-\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ 、 $\text{ClO}_2\text{SCF}_2\text{CF}_2-\phi-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ 、
 $\text{ClO}_2\text{SCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\phi-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ 、
 $\text{ClO}_2\text{SCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\phi-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{ZCl}$ 、
 $\text{ClO}_2\text{SCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2-\phi-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ 、
 $\text{ClO}_2\text{SCF}_2\text{CF}_2\text{SCF}_2\text{CF}_2-\phi-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ 、
 $\text{ClO}_2\text{SCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\phi-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$

(式中、 ϕ は、Ph(フェニル)、 Ph-NO_2 、 Ph-CN 、 Ph-NH_2 、 Ph-CH_3 、 $\text{Ph-CH}_2\text{OH}$ 、 Ph-Br 、 Ph-I 、 Ph-Cl 、 $\text{Ph-CO}_2\text{H}$ 、 $\text{Ph-SO}_3\text{H}$ 、 $\text{Ph-CO}_2\text{Na}$ 、 Ph-CONH_2 、 $\text{Ph-CO}_2\text{N}(\text{Et})_2$ 、ナフチル、アントラキル等の芳香族基である)。

[0050] この様な一般式(2)で表される含フッ素ジスルホニルクロライドの中で、一般式：

$\text{ClSO}_2(\text{CF}_2)_n\text{SO}_2\text{Cl}$ (式中、 n は2～9の整数である。)で表される含フッ素ジスルホニルクロライドは、生成物の分離・精製の容易さの点から好ましい。この様な一般式で表される化合物の具体例としては、 $\text{ClO}_2\text{SCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ 、 $\text{ClO}_2\text{SCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ 、 $\text{ClO}_2\text{SCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ 等を挙げることができる。

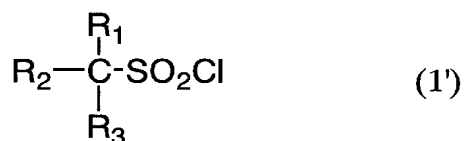
[0051] 上記した一般式(1)で表される含フッ素スルホニルハライド及び一般式(2)で表さ

れる含フッ素ジスルホニクロライドは、いずれも、公知化合物又は公知方法で容易に入手し得る化合物である。

[0052] 本発明では、含フッ素臭化物又は含フッ素ヨウ化物を製造する場合には、上記した一般式(1)で表される含フッ素スルホニルハライド又は一般式(2)で表される含フッ素ジスルホニクロライドを原料とし、これを金属ハロゲン化物と反応させる。金属ハロゲン化物としては、一般式： M^1X で表されるハロゲン化物を用いる。ここで、 M^1 は、 Ma 又は $(Mb)_{1/2}$ であって、 Ma は、Li, Na, K, Cs等のアルカリ金属、 Mb はMg, Ca, Ba等のアルカリ土類金属であり、 X は、Br又はIである。これらの内で、 M^1 がアルカリ金属であって、 X がBr又はIであるアルカリ金属臭化物又はアルカリ金属ヨウ化物が好ましく、特に、NaBr, NaI等が廉価である点で好ましい。

[0053] また、上記した一般式(1)で表される含フッ素スルホニルハライドの内で、 Z がClである化合物、即ち、下記一般式(1')

[0054] [化13]



[0055] (式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、同一又は異なって、ハロゲン原子、水素原子又は一価の炭化水素基(フッ素原子、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子のいずれか一種又は二種以上が、一個又は二個以上含まれていても良い)であり、 R^1 、 R^2 及び R^3 の少なくとも一つはハロゲン原子である。但し、 R^1 、 R^2 及び R^3 が、いずれもフッ素原子でない場合には、 R^1 、 R^2 及び R^3 の少なくとも一つは一価の含フッ素炭化水素基である。)で表される含フッ素スルホニクロライドを原料として含フッ素塩化物を製造する場合、又は上記一般式(2)で表される含フッ素ジスルホニクロライドを原料として含フッ素塩化物を製造する場合には、上記原料を、周期律表の3族～16族の第4周期～第7周期のいずれかに属する金属及び該金属を含む化合物からなる群から選ばれた少なくとも一種と反応させる。以下、本願明細書では、これらの金属及び金属化合物からなる群から選ばれた少なくとも一種の成分について、単に「金属類」と称することがある。

[0056] 周期律表の3族～16族の第4周期～第7周期のいずれかに属する金属の具体例と

しては、Cu、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mo、Ru、Rh、Pd、In、Sn、Sb、Ce、Sm、Eu、Yb、Ta、Pt、Os、Ir、Au、Hg、Pb、Bi、Zn等を挙げることができ、入手容易な点でCu、Fe、Ni、Pt、Pd、Zn等が好ましい。これらの金属は、単独で用いても良く、或いは、ゼオライト、活性炭等の担体に担持された状態で用いても良い。

- [0057] 周期律表の3族～16族の第4周期～第7周期のいずれかに属する金属を含む化合物としては、各種金属の塩化物、硝酸塩、シアン化物、水酸化物、炭酸塩などを用いることができ、取り扱いが容易な点で塩化物、硝酸塩等が好ましい。更に、トリフェニルホスフィン(PPh_3)、 β -ジケトン類等の一般的な配位子を含む化合物であっても良い。この様な金属化合物に含まれる金属の具体例としては、Cu、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mo、Ru、Rh、Pd、In、Sn、Sb、Ce、Sm、Eu、Yb、Ta、Pt、Os、Ir、Au、Hg、Pb、Bi、Zn等を挙げることができ、入手容易な点でCu、Fe、Ni、Co、Pd、Ti、Pb、等が好ましい。
- [0058] 上記した金属と金属化合物は、いずれか一種のみを用いても良く、或いは二種以上混合して用いても良い。
- [0059] 原料の仕込み方法については特に限定は無く、含フッ素スルホニルハライド又は含フッ素ジスルホニルクロライドと、金属ハロゲン化物又は金属類とを同時に反応容器に仕込んでもよく、或いは、いずれか一方を反応容器に仕込み、他方をこれに滴下しても良い。反応熱を考慮すると、いずれか一方を反応容器に仕込み、他方をこれに滴下する方法が好ましい。
- [0060] 一般式(1)で表される含フッ素スルホニルハライド又は一般式(2)で表される含フッ素ジスルホニルクロライドと、金属ハロゲン化物 M^1X との仕込み比については、金属ハロゲン化物 M^1X の使用量を、化学量論量の0.1～10倍量程度とすればよく、1～5倍量程度とすることが好ましい。
- [0061] また、一般式(1')で表される含フッ素スルホニルクロライド又は一般式(2)で表される含フッ素ジスルホニルクロライドと、金属類との仕込み比については、金属類の使用量を化学量論量の0.01～10倍量程度とすればよく、0.1～5倍量程度とすることが好ましい。
- [0062] 具体的には、一般式(1)で表される含フッ素スルホニルハライドを原料とする場合

であって、金属ハロゲン化物 M^1X としてアルカリ金属ハロゲン化物を用いるときは、含フッ素スルホニルハライド1モルに対してアルカリ金属ハロゲン化物を0.1～10モル程度、好ましくは1～5モル程度用いればよく、金属ハロゲン化物 M^1X としてアルカリ土類金属ハロゲン化物を用いるときは、含フッ素スルホニルハライド1モルに対してアルカリ金属ハロゲン化物を0.05～5モル程度、好ましくは0.5～2.5モル程度用いればよい。

[0063] また、一般式(1')で表される含フッ素スルホニルクロライドを原料として、これを金属類と反応させる場合には、含フッ素スルホニルクロライド1モルに対して金属類を0.01～10モル程度、好ましくは0.1～5モル程度用いればよい。

[0064] また、一般式(2)で表される含フッ素ジスルホニルクロライドを原料とする場合であって、金属ハロゲン化物 M^1X としてアルカリ金属ハロゲン化物を用いるときは、含フッ素ジスルホニルクロライド1モルに対してアルカリ金属ハロゲン化物を0.2～20モル程度、好ましくは2～10モル程度用いればよく、金属ハロゲン化物 M^1X としてアルカリ土類金属ハロゲン化物を用いるときは、含フッ素ジスルホニルクロライド1モルに対して、アルカリ金属ハロゲン化物を0.1～10モル程度、好ましくは1～5モル程度用いればよい。

[0065] また、一般式(2)で表される含フッ素ジスルホニルクロライドを原料として、これを金属類と反応させる場合には、含フッ素ジスルホニルクロライド1モルに対して、金属類を0.02～20モル程度、好ましくは0.2～10モル程度用いればよい。

[0066] 反応は、溶媒中又は無溶媒で行うことができる。反応熱の除熱、反応速度の点からは、溶媒中で行うことが好ましい。溶媒としては、水、ジメチルスルホキシド(DMSO)、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、スルホラン、 CH_3CN 、 $CHCl_3$ 等の極性溶媒、 CH_2Cl_2 、 C_6F_{14} 等の無極性溶媒等を用いることができる。特に、極性溶媒を用いることが好ましい。

[0067] 溶媒の使用量は、原料とする含フッ素スルホニルハライド又は含フッ素ジスルホニルクロライドに対して、0.01～100容量倍程度とすることが好ましく、0.1～10容量倍程度とすることがより好ましい。

[0068] 反応温度は、 $-20^{\circ}C$ ～ $200^{\circ}C$ 程度という広い範囲とすることができる。特に、 $10^{\circ}C$

ー70℃程度の範囲とすることが好ましい。

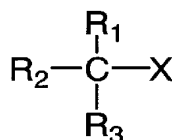
[0069] 反応は、減圧下、大気圧下及び加圧下のいずれで行ってもよく、通常は、大気圧下で行うことが好ましい。

[0070] 反応時間は、通常0.01ー48時間程度とすればよく、好ましくは0.5ー24時間程度程度とすればよい。

[0071] 以上の方法によって、目的とする含フッ素ハロゲン化物を得ることができる。

[0072] 得られる含フッ素ハロゲン化物は、原料として、一般式(1)で表される含フッ素スルホニルハライドを用い、これを金属ハロゲン化物と反応させる場合には、一般式：

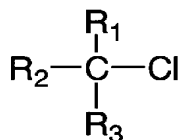
[0073] [化14]



[0074] (式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及びXは上記に同じ)で表される含フッ素臭化物又は含フッ素ヨウ化物が得られる。

[0075] 一般式(1')で表される含フッ素スルホニルクロライドを原料として、これを金属類と反応させる場合には、一般式：

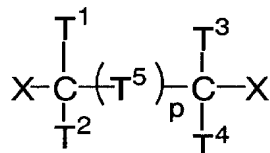
[0076] [化15]



[0077] (式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は上記に同じ)で表される含フッ素塩化物が得られる。

[0078] また、原料として、一般式(2)で表される含フッ素ジスルホニルクロライドを用い、これを金属ハロゲン化物と反応させる場合には、一般式：

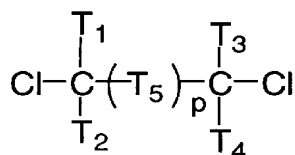
[0079] [化16]



[0080] (式中、 T_1 、 T_2 、 T_3 、 T_4 、 T_5 、X及びpは上記に同じ。)で表される含フッ素臭化物又は

含フッ素ヨウ化物が得られ、金属類と反応させる場合には、一般式：

[0081] [化17]



[0082] (式中、 T_1 、 T_2 、 T_3 、 T_4 、 T_5 及び p は上記に同じ) で表される含フッ素塩化物が得られる。

[0083] 本発明方法によれば、得られる粗化合物は均一な溶液状態又は分液した状態となる。この様な粗化合物を分液、濾過、蒸留、カラムクロマトグラフィーなどの公知の方法で精製することによって、目的とする含フッ素ハロゲン化物を得ることができる。

[0084] このようにして得られる含フッ素塩化物、含フッ素臭化物及び含フッ素ヨウ化物は、例えば、化学品、医薬、樹脂等の中間体として有用な化合物である。

発明の効果

[0085] 本発明方法によれば、煩雑な操作を要することなく、工業的に有利な方法により、目的とする含フッ素塩化物、含フッ素臭化物及び含フッ素ヨウ化物を安価に高収率で製造することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0086] 以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

[0087] 実施例1

ジムロート及び滴下ロートを取り付けた100ml三つ口フラスコを用意し、DMSO:30gとNaI:30.4g(202.4mmol)を仕込んだ。室温下(23.0℃)で攪拌を行いながら、滴下ロートに仕込んだ $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$:20.0g(67.5mmol)をゆっくり滴下した。滴下の間、自己発熱で最高85℃まで温度が上昇し、溶液の色が無色から赤褐色に変化した。

[0088] 滴下終了後、更に、1.5時間攪拌して反応させた。反応終了後、水及び CCl_4 を加えて2相分離させ、 CCl_4 有機相についてガスクロマトグラフィー及び ^{19}F NMRにより分析を行なった。その結果、目的化合物である $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{I}$ の生成が確認された。

[0089] $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ 転化率:100.0%、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{I}$ 選択率:99%以上、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{I}$ 収率:99.9%以上であった。

[0090] 実施例2

ジムロート及び滴下ロートを取り付けた100ml三つ口フラスコを用意し、DMSO:30gとNaBr:20.3g(197.3mmol)を仕込んだ。室温下(21.0℃)で攪拌を行ないながら、滴下ロートに仕込んだ純度97.8mass%の $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$:20.0g(65.9mmol)をゆっくり滴下した。滴下の間、自己発熱で最高52℃まで温度が上昇し、溶液の色が無色から黄色に変化した。

[0091] 滴下終了後、更に、1.5時間攪拌して反応させた。反応終了後、水を加えて2相分離させ、有機相についてガスクロマトグラフィー及び ^{19}F NMRにより分析を行なった。その結果、目的化合物である $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ の生成が確認された。

[0092] $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ 転化率:88.2%、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ 選択率:99%以上、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ 収率:68.6%であった。

[0093] 実施例3

ジムロートを取り付けた100ml三つ口フラスコを用意し、DMF:30gとNaBr:20.9g(204.9mmol)を仕込んだ。その後、室温下(21.0℃)で攪拌を行ないながら、固体である純度71.0mass%の $\text{ClO}_2\text{S}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{SO}_2\text{Cl}$:10.0g(17.8mmol)を小分けで仕込んだ。

[0094] 仕込みの間は発熱は生じなかったが、仕込み終了後、自己発熱で最高50℃まで温度が上昇し、溶液の色が無色から黄色に変化した。

[0095] 仕込み終了後、更に、1.5時間攪拌して反応させた。反応終了後、水を加えて2相分離させ、有機相についてガスクロマトグラフィー及び ^{19}F NMRによって分析を行なった。その結果、目的化合物である $\text{Br}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{Br}$ の生成が確認された。

[0096] $\text{ClO}_2\text{S}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{SO}_2\text{Cl}$ 転化率:100%、 $\text{Br}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{Br}$ 選択率:99%以上、 $\text{Br}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{Br}$ 収率:78.1%であった。

[0097] 実施例4

10mlガラスサンプルビンにCuCl:0.1g(1.01mmol)、DMF:1.09g、ヘキサフルオロベンゼン(内標):0.19g(1.02mmol)を仕込んだ。その後、室温で純度97.8mass%の $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$:0.24g(0.79mmol)を仕込んだ。仕込み終了後、室温で2時間攪拌反応させた。反応終了後、水を加えて2相分離させ、有機相についてガスクロマト

グラフィー及び ^{19}F NMRによって分析を行なった。その結果、目的化合物である $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ の生成が確認された。

[0098] $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ 転化率:100.0%、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ 選択率:99%以上、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ 収率:51.9%であった。

[0099] 実施例5

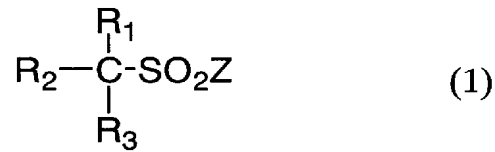
100mlフラスコに、DMSO:30g、NaI:16.1g(107.1mmol)を仕込んだ。その後、攪拌しながら、室温で $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$:10.0g(35.7mmol)を滴下した。滴下終了後、75〜110℃で2時間加熱反応させた。反応終了後、水クエンチし、分液することによって下層を回収した。

[0100] GC/MSおよび ^{19}F -NMRを用いて分析したところ、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{I}$ が生成していることがわかった。 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 転化率100%、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{I}$ 収率:60.0%。

請求の範囲

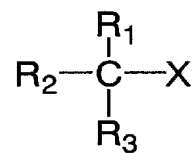
[1] 一般式(1):

[化1]



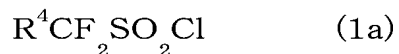
(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、同一又は異なって、ハロゲン原子、水素原子又は一価の炭化水素基(フッ素原子、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子のいずれか一種又は二種以上が、一個又は二個以上含まれていても良い)であり、 R^1 、 R^2 及び R^3 の少なくとも一つはハロゲン原子である。Zは、Cl又はFである。但し、 R^1 、 R^2 及び R^3 が、いずれもフッ素原子でない場合には、 R^1 、 R^2 及び R^3 の少なくとも一つは一価の含フッ素炭化水素基である。また、ZがFの場合には、 R_1 及び R_3 は、フッ素原子であり、 R_2 は、基: $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2^-$ である。)で表される含フッ素スルホニルハライドと、一般式: M^1X (式中、 M^1 は、Ma又は $(\text{Mb})_{1/2}$ であって、Maはアルカリ金属、Mbはアルカリ土類金属であり、Xは、Br又はIである。)で表される金属ハロゲン化物とを、溶媒中又は無溶媒で反応させることを特徴とする、一般式:

[化2]



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及びXは上記に同じ)で表される含フッ素ハロゲン化物の製造方法。

[2] 一般式(1)で表される含フッ素スルホニルハライドが、一般式(1a)



(式中、 R^4 はハロゲン原子、水素原子又は一価の炭化水素基(フッ素原子、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子のいずれか一種又は二種以上が、一個又は二個以上含まれていても良い)である。)で表される化合物である、請求項1に記載の含フッ素ハロ

ゲン化物の製造方法。

- [3] 一般式(1)で表される含フッ素スルホニルハライドが、

一般式: $Y(CF_2)_n-SO_2Cl$ (式中、Yは、ハロゲン原子、 $-SO_2F$ 又は $-CCl_3$ であり、nは1～9の整数である。)、

一般式: $CF_2=CF(CF_2)_e(OCF_2CF(CF_3)_g)O(CF_2)_h-SO_2Cl$ (式中、eは0～2の整数、gは0～3の整数、hは1～6の整数である)、又は

一般式: $CF_2=CFOCF_2CF_2SO_2F$

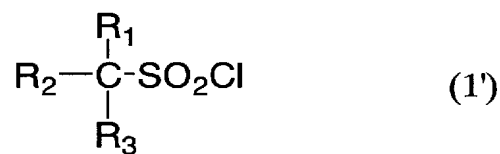
で表される化合物である請求項1に記載の含フッ素ハロゲン化物の製造方法。

- [4] 化学式: M^1X で表される金属ハロゲン化物が、アルカリ金属臭化物又はアルカリ金属ヨウ化物である請求項1に記載の方法。

- [5] 極性溶媒中で反応を行う請求項1に記載の方法。

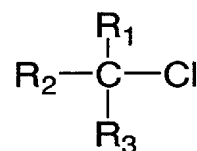
- [6] 一般式(1'):

[化3]



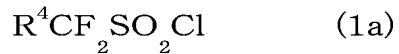
(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、同一又は異なって、ハロゲン原子、水素原子又は一価の炭化水素基(フッ素原子、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子のいずれか一種又は二種以上が、一個又は二個以上含まれていても良い)であり、 R^1 、 R^2 及び R^3 の少なくとも一つはハロゲン原子である。但し、 R^1 、 R^2 及び R^3 が、いずれもフッ素原子でない場合には、 R^1 、 R^2 及び R^3 の少なくとも一つは一価の含フッ素炭化水素基である。)で表される含フッ素スルホニルクロライドと、周期律表の3族～16族の第4周期～第7周期のいずれかに属する金属及び該金属を含む化合物からなる群から選ばれた少なくとも一種とを、溶媒中又は無溶媒で反応させることを特徴とする、一般式:

[化4]



(式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は上記に同じ) で表される含フッ素塩化物の製造方法。

- [7] 一般式(1') で表される含フッ素スルホニルクロライドが、一般式(1a)



(式中、 R^4 はハロゲン原子、水素原子又は一価の炭化水素基(フッ素原子、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子のいずれか一種又は二種以上が、一個又は二個以上含まれていても良い)である。) で表される化合物である、請求項6に記載の含フッ素塩化物の製造方法。

- [8] 一般式(1') で表される含フッ素スルホニルクロライドが、

一般式: $Y(CF_2)_nSO_2Cl$ (式中、 Y は、ハロゲン原子、 $-SO_2F$ 又は $-CCl_3$ であり、 n は1〜9の整数である。)、又は

一般式: $CF_2=CF(CF_2)_e(OCF_2CF(CF_3))_gO(CF_2)_hSO_2Cl$ (式中、 e は0〜2の整数、 g は0〜3の整数、 h は1〜6の整数である)

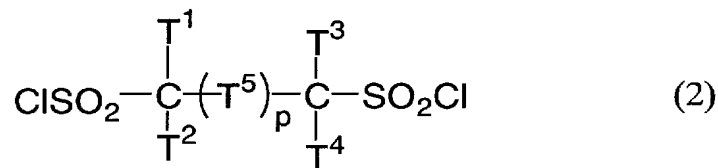
で表される化合物である請求項6に記載の含フッ素塩化物の製造方法。

- [9] 周期律表の3族〜16族の第4周期〜第7周期のいずれかに属する金属がCu、Pt、Pd、Ni、Zn又はFeであり、周期律表の3族〜16族の第4周期〜第7周期のいずれかに属する金属を含む化合物が、金属成分としてCu、Fe、Ni、Co、Pd、Ti又はPbを含む化合物である請求項6に記載の方法。

- [10] 極性溶媒中で反応を行う請求項6に記載の方法。

- [11] 一般式(2):

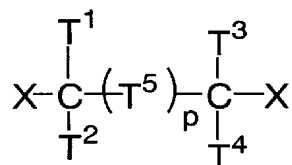
[化5]



(式中、 T^1 、 T^2 、 T^3 及び T^4 は、同一又は異なって、ハロゲン原子、水素原子又は一価の炭化水素基(フッ素原子、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子のいずれか一種又は二種以上が、一個又は二個以上含まれていても良い)であり、 T^1 、 T^2 、 T^3 及び T^4 の少なくとも一つはハロゲン原子である。 T^5 は、二価の炭化水素基(フッ素原子、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子のいずれか一種又は二種以上が、一個又は二個以上

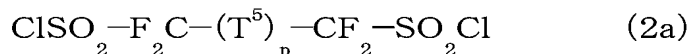
上含まれていても良い)である。pは0又は1である。但し、 T^1 及び T^2 が、いずれもフッ素原子でない場合には、 T^1 及び T^2 の少なくとも一つは一価の含フッ素炭化水素基であり、 T^3 及び T^4 が、いずれもフッ素原子でない場合には、 T^3 及び T^4 の少なくとも一つは一価の含フッ素炭化水素基である。)で表される含フッ素ジスルホニルクロライドと、一般式: M^1X (式中、 M^1 は、 Ma 又は $(Mb)_{1/2}$ であって、 Ma はアルカリ金属、 Mb はアルカリ土類金属であり、 X は、 Br 又は I である。)で表される金属ハロゲン化物とを、溶媒中又は無溶媒で反応させることを特徴とする、一般式:

[化6]



(式中、 T_1 、 T_2 、 T_3 、 T_4 、 T_5 、 X 及び p は上記に同じ。)で表される含フッ素ハロゲン化物の製造方法。

[12] 一般式(2)で表される含フッ素ジスルホニルクロライドが、一般式(2a):



(式中、 T^5 は二価の炭化水素基(フッ素原子、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子のいずれか一種又は二種以上が、一個又は二個以上含まれていても良い)であり、 p は0又は1である。)で表される化合物である請求項11に記載の含フッ素ハロゲン化物の製造方法。

[13] 一般式(2)で表される含フッ素ジスルホニルクロライドが、

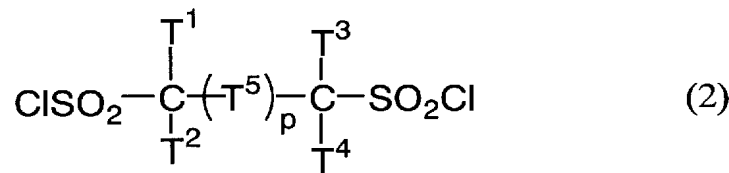
一般式: $ClSO_2(CF_2)_pSO_2Cl$ (式中、 p は2〜9の整数である。)で表される含フッ素ジスルホニルクロライドである、請求項11に記載の含フッ素ハロゲン化物の製造方法。

[14] 化学式: M^1X で表される金属ハロゲン化物が、アルカリ金属臭化物又はアルカリ金属ヨウ化物である請求項11に記載の方法。

[15] 極性溶媒中で反応を行う請求項11に記載の方法。

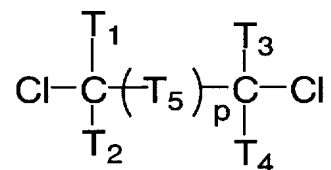
[16] 一般式(2):

[化7]



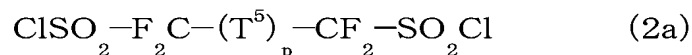
(式中、 T^1 、 T^2 、 T^3 及び T^4 は、同一又は異なつて、ハロゲン原子、水素原子又は一価の炭化水素基(フッ素原子、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子のいずれか一種又は二種以上が、一個又は二個以上含まれていても良い)であり、 T^1 、 T^2 、 T^3 及び T^4 の少なくとも一つはハロゲン原子である。 T^5 は、二価の炭化水素基(フッ素原子、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子のいずれか一種又は二種以上が、一個又は二個以上含まれていても良い)である。 p は0又は1である。但し、 T^1 及び T^2 が、いずれもフッ素原子でない場合には、 T^1 及び T^2 の少なくとも一つは一価の含フッ素炭化水素基であり、 T^3 及び T^4 が、いずれもフッ素原子でない場合には、 T^3 及び T^4 の少なくとも一つは一価の含フッ素炭化水素基である。)で表される含フッ素ジスルホニルクロライドと、周期律表の3族～16族の第4周期～第7周期のいずれかに属する金属及び該金属を含む化合物からなる群から選ばれた少なくとも一種とを、溶媒中又は無溶媒で反応させることを特徴とする、一般式:

[化8]



(式中、 T_1 、 T_2 、 T_3 、 T_4 、 T_5 及び p は上記に同じ)で表される含フッ素塩化物の製造方法。

[17] 一般式(2)で表される含フッ素ジスルホニルクロライドが、一般式(2a):



(式中、 T^5 は二価の炭化水素基(フッ素原子、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子のいずれか一種又は二種以上が、一個又は二個以上含まれていても良い)であり、 p は0又は1である。)で表される化合物である請求項16に記載の含フッ素塩化物の製造方法。

- [18] 一般式(2)で表される含フッ素ジスルホニルクロライドが、
一般式： $\text{ClSO}_2(\text{CF}_2)_p\text{SO}_2\text{Cl}$ (式中、 p は2～9の整数である。)で表される含フッ素ジスルホニルクロライドである、請求項16に記載の含フッ素塩化物の製造方法。
- [19] 周期律表の3族～16族の第4周期～第7周期のいずれかに属する金属がCu、Pt、Pd、Ni、Zn又はFeであり、周期律表の3族～16族の第4周期～第7周期のいずれかに属する金属を含む化合物が、金属成分としてCu、Fe、Ni、Co、Pd、Ti又はPbを含む化合物である請求項16に記載の方法。
- [20] 極性溶媒中で反応を行う請求項16に記載の方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004302

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07C17/35, 19/14, 41/18, 43/17

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07C17/35, 19/14, 41/18, 43/17

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 64-13037 A (Ihara Chemical Kabushiki Kaisha), 17 January, 1989 (17.01.89), Claims (Family: none)	1-20
A	JP 10-287596 A (Sagami Chemical Research Center), 27 October, 1998 (27.10.98), Claims (Family: none)	1-20
A	JP 2-83364 A (Ihara Chemical Kabushiki Kaisha), 23 March, 1990 (23.03.90), Claims (Family: none)	1-20



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 May, 2005 (16.05.05)

Date of mailing of the international search report

07 June, 2005 (07.06.05)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004302

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 3-34937 A (Ihara Chemical Kabushiki Kaisha), 14 February, 1991 (14.02.91), Claims (Family: none)	1-20
P,A	JP 2004-244401 A (Daikin Industries, Ltd.), 02 September, 2004 (02.09.04), Claims (Family: none)	1-20

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷

C 07 C 17 / 35, 19 / 14, 41 / 18, 43 / 17

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷

C 07 C 17 / 35, 19 / 14, 41 / 18, 43 / 17

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 64-13037 A (イハラケミカル株式会社) 1989.01.17 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 10-287596 A (財団法人相模中央化学研究所) 1998.10.27 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 2-83364 A (イハラケミカル株式会社) 1990.03.23 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-20

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16.05.2005

国際調査報告の発送日

07.6.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山田 泰之

4H

8720

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 3-34937 A (イハラケミカル株式会社) 1991. 02. 14 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-20
PA	JP 2004-244401 A (ダイキン工業株式会社) 2004. 09. 02 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-20